

Lattice Boltzmann Method를 이용한 AFM 탐침과 표면 사이에 생성되는 물 메니스커스 특성 전산 모사

김기덕, 변기상, 김효정, 장준경

부산광역시 장전동 부산대학교 나노에너지공학과, 609-735

Received Date; Accepted Date (to be inserted by the publisher after your manuscript is accepted)

초록: 이번 연구에서는 현재 반도체 제조 공정에 응용 가능성이 높은 DPN(Dip Pen Nanolithography)의 주요 요소인 탐침과 기판 사이의 물 메니스커스 형성에 관한 것이다. DPN의 해상도가 높을수록 더 미세한 공정을 손쉽게 수행 할 수 있기 때문에 현재 중요한 연구 과제 중 하나이다. 이번 실험에서는 기판과 탐침의 습윤도(wettability), 탐침의 모양 그리고 탐침과 기판 사이의 거리 변화에 따른 물 메니스커스 형성 정도를 실험하였다. 그 결과 탐침이 뾰족할 수록 형성이 잘 되지 않는 것으로 나왔다. 또한 좁은 계(confined system)가 기판과 탐침 사이에서만 형성되는 것이 아니라 탐침 상단에서도 형성되는 것으로 관찰되었다.

핵심어: LBM, 모세관 응축, 메니스커스, 좁은 계, DPN

Introduction

AFM(Atomic Force Microscope)은 SPM(scanning probe microscopy)의 한 종류로써 시료와 탐침 간에 작용하는 반데르발스 힘을 이용하여 이미지를 얻는 측정기기이다. 반데르발스 힘은 모든 물질에서 작용하기 때문에, AFM을 이용하여 측정하고자 하는 시료의 전 처리 없이도 시료의 표면 특성을 정확하게 측정할 수 있다. 또한 액체 시료 및 생체 시료도 측정을 할 수 있다는 점에서 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 측정방법이다. 그러나 탐침과 시료표면간의 거리가 나노미터 단위이기 때문에 좁은 계가 형성이 되어 모세관 응축 현상이 발생하게 된다. 모세관 응축 현상이란 좁은 계에서의 기체상이 일반적 환경에서의 포화 증기압 보다 낮은 조건에서 기체가 액체로 응축되는 현상을 말한다. 이 현상 때문에 탐침과 시료 사이에 물이 응축되게 되고 이 물이 모세관 힘을 일으키게 되어, 반데르발스 힘으로 표면을 측정하는 AFM의 해상도에 악영향을 미치게 된다.⁸ 그러나 이러한 현상을 응용하여 DPN이라는 패턴 디자인 방법이 개발되었다. DPN은 SPM의 탐침과 기판 사이에 생기는 모세관 응축현상으로 생성된 물을 이용하여 탐침에서 기판으로 특정한 물질을 전달 혹은 생성된

물을 이용한 다양한 응용 작업을 할 수 있도록 한 것이다.^{1-3,5-8,10} DPN의 응용 방법 중 하나는, 물의 전기 분해를 이용하여 기판과 탐침에 전위 차이를 주어서, Tip을 움직이면서 간단하고 정밀하게 SiO₂와 같은 반도체 회로 패턴 등을 기판 위에 형성하는 것이다.^{3,5} 또한 잉크를 탐침에서부터 흘러내려 보내어서 유기 물질들 또한 높은 해상도를 가지는 구조로 흡착을 시킬 수도 있다.^{1,8} 이 기술의 공정 해상도는 모세관 응축 현상으로 생겨난 물의 메니스커스 크기 및 모양에 의해 결정된다.^{8,10} 그러나 실제로 이 모양을 실제로 관측하는 것은 매우 어렵기 때문에, 분자 동역학 전산 모사, 혹은 몬테카를로 전산 모사 등을 이용하여 메니스커스 형태를 예측한다.^{1-3,9}

이번 실험에서 수행한 전산 모사 방법은 격자 볼츠만 방법(Lattice Boltzmann Modeling, LBM)이다. 이 방법은 유체를 모사하는 분야에 대해서 뛰어난 성능을 보이는 모형화 방법 중 하나이다. 정적 흐름, 상 분리, 증발, 응축, 공동화, 용해 및 열 전달, 부력, 그리고 표면과의 상호작용까지 다양한 유체들의 행동을 모형화하여 연산할 수 있고, 이 방법을 기반으로 하는 많은 연구가 수행되어 왔다. 고전적 관점으로, 유체를 구성하고 있는 입자의

EDISON 계산화학 경진대회

Lattice Boltzmann Method 를 이용한 AFM 탐침과

표면 사이에 생성되는 물 메니스커스 특성 전산 모사 상황을 식으로 나타낸 것이다. 여기서 f_a 는 단일 입자가 (\vec{x}, t) 에서 e_a 방향으로의 분포 함수이며, $f_a^{eq}(\vec{x}, t)$ 는 평형분포함수를 나타낸다. D2Q9 시스템에서의 평형분포함수는 밀도 함수와 속도에 의해서만 결정된다.

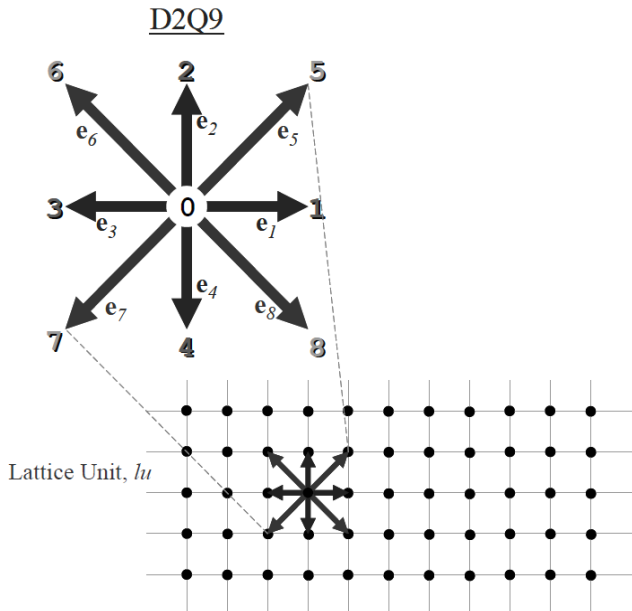


Figure 1. 격자 볼츠만 방법에서의 격자화 및 D2Q9의 벡터

위치와 운동을 시간에 대해 기술하는 분포 함수를 격자화 하여 연산을 수행함으로써, 시간의 흐름에 따른 유체의 움직임을 계산 및 관찰할 수 있다는 것에 장점이 있다.⁴ 이 방법을 이용하여 탐침의 모양, 탐침과 기관의 습윤성 그리고 탐침과 기관 사이의 거리 변화에 따라 물 메니스커스가 어떻게 형성되는지 관찰하고 그 특징들을 분석해 볼 것이다.

이론 및 계산방법^{4,7}

격자 볼츠만 방법에서는 격자 볼츠만 방정식을 사용한다. 우선 2차원 상에서, 유체 입자의 움직임을 격자화 하여 입자가 움직일 수 있는 모든 방향을 9개로 모델화 한다(D2Q9, 그림 1). 다음으로 각 방향마다 움직일 수 있는 확률 및 방향에 따른 속도를 설정하여 밀도 및 속도 함수를 계산, 모델링하고자 하는 방법에 따른 입자 연산 식에 사용하여 연산을 한다.

이번 실험에서 사용한 연산식은 단일 완화 시간이 포함되어 있는 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK) 충돌 연산식이며 식 (1)과 같다.

$$f_a(\vec{x} + \vec{e}_a \Delta t, t + \Delta t) - f_a(\vec{x}, t) = -\frac{[f_a(\vec{x}, t) - f_a^{eq}(\vec{x}, t)]}{\tau} \quad (1)$$

식 (1) 에서 좌항은 모형화 한 유체의 입자가 충돌 없이 한 격자에서 다른 격자로 이동하는 형태를 표현하였고, 우항은 입자와 다른 입자가 충돌을 한

$$f_a^{eq} = w_a \rho \left[1 + 3 \frac{(\vec{e}_a \cdot \vec{u})}{c^2} + \frac{9(\vec{e}_a \cdot \vec{u})^2}{2c^4} + \frac{3(\vec{u} \cdot \vec{u})}{2c^2} \right] \quad (2)$$

여기서 w_a 값은 $a=0$ 일 때(정지 입자) $4/9$, $a=1,2,3,4$ 일 때 $1/9$, $a=5,6,7,8$ 일 때 $1/36$ 의 값을 가진다. 그리고 c 는 기본 격자속도이다(단위: lu/ts).

또한 입자들 간에 작용하는 힘과, 기관과 작용하는 힘 그리고 탐침과 작용하는 힘을 계산하기 위하여 아래의 수식을 이용한다.

$$\vec{F}(\vec{x}, t) = -G\psi(\vec{x}, t) \sum_{a=1}^8 w_a \psi(\vec{x} + \vec{e}_a \Delta t, t) \vec{e}_a \quad (3)$$

$$\psi(\rho) = \psi_0 \exp(-\rho_0/\rho) \quad (4)$$

$$\vec{F}_{ads}(\vec{x}, t) = -G_{ads}\psi(\vec{x}, t) \sum_{a=1}^8 w_a s(\vec{x} + \vec{e}_a \Delta t, t) \vec{e}_a \quad (5)$$

식 (3)는 입자간 작용하는 힘을 계산하기 위한 식이고, 여기에서 G 는 분자간 인력을 나타내는 상수이며, 이 값이 양수이면 반발력을, 음수이면 인력을 나타낸다. 이 실험에서는 $G=-120$ 으로 설정하였다. 또한 ψ 함수(식(4))는 입자의 포텐셜 에너지를 표현하는 함수이다. 이 식에서 $\psi_0 = 4, \rho_0 = 200$ 의 값으로 설정하였다.⁴ 이를 이용하여 분자간 인력과 함께 서로 상호작용 하는 힘과 에너지 교환 등을 표현함으로써 정확한 움직임을 계산할 수 있다. 식 (5)는 식 (3)와는 다르게 구조물과 유체 입자가 상호작용 하는 힘을 나타낸다. 여기서 s 함수는 스위치 함수이다. 격자가 고체라면 1의 값을 주어 고체와 유체 간의 상호작용 힘을 계산하고, 유체라면 0의 값을 주어 계산을 하지 않는 방식이다. 이 수식들을 이용해서 G_{ads} 값을 탐침과 기관에 각각 적용하여 tip과 기관 사이에 생성되는 물의 메니스커스 형태를 관찰할 것이다. 여기서 $G_{ads}/G = \text{Ratio_surface} \ \& \ \text{Ratio_tip}$ 의 값을 설정하여 기관과 탐침의 습윤성을 조절하며 실험을 하였다.

결과 및 토의

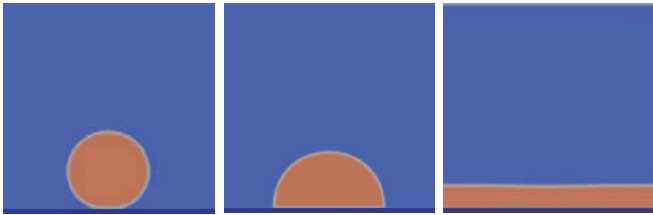


Figure 2. Ratio_surface 값에 따른 접촉각 변화. Ratio_surface 값이 증가할수록 접촉각이 작아지는 것을 관측할 수 있다. 초기액체크기(ILS): 900 lu². 왼쪽에서부터 Ratio_surface = 0.5, 1.6, 2.5

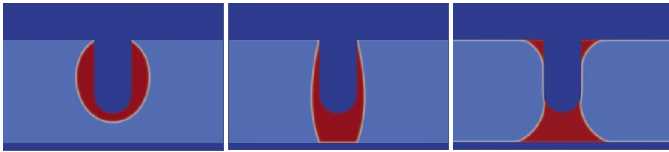


Figure 3. G=-120, Ratio_tip =2.67 일 때 Ratio_surface 의 변화에 따른 메니스커스 모양 변화. ILS=3600 lu². 왼쪽부터 Ratio_surface= 0.39, 1.23, 2.5



Figure 4. G=-120, Ratio_s= 1.3, 일 때 Ratio_tip 변화에 따른 메니스커스의 모양 변화. 왼쪽부터 Ratio_tip= 0.39, 1.23, 2.67

우선 기판의 G_{ads} 값을 다르게 주면 기판 위의 액체의 접촉각이 달라지는 것을 관찰 할 수 있었다(Figure 2). 즉 Ratio_surface값이 높을수록 높은 접촉각을 형성하는 것으로 보아 비율이 높을수록 친수성, 비율이 낮을수록 소수성을 띄는 것을 알 수 있다. 참고문헌 4에 따르면 수식적으로 계산을 하였을 때, Ratio 값이 0.39일 때에 접촉각이 0°가 되고 Ratio 값이 2.73일 때 접촉각이 180°를 형성한다고 하였다. 이러한 비율에 관련된 자료와 결과를 참고로 하여, 탐침의 습윤성을 조정하며 다양한 조건의 실험을 하였다.

우선, 탐침과 기판의 습윤성 변화에 따른 메니스커스의 형태를 관측하기 위해서 시스템의 격자 사이즈를 300×200 lu², 초기 액체 크기를 60×60 lu², 탐침의 크기를 80×100 lu²으로 설정하고 30000ts동안 계산을 하였다. 첫 번째로 탐침을 친수성으로 설정하고 기판의 습윤성을 변화시켜 보았다(Figure 3). 기판이 소수성일 때에는 탐침이 친수성이기 때문에 탐침에 액체가 모두 달라붙는 모습을 볼 수 있다. 또한 기판과 탐침의 친수성이 높을 때에 메니스커스의 모양이 현재 예측되고 있는 모양과 흡사하게 나오는 것을 볼 수 있다. 이를 통해

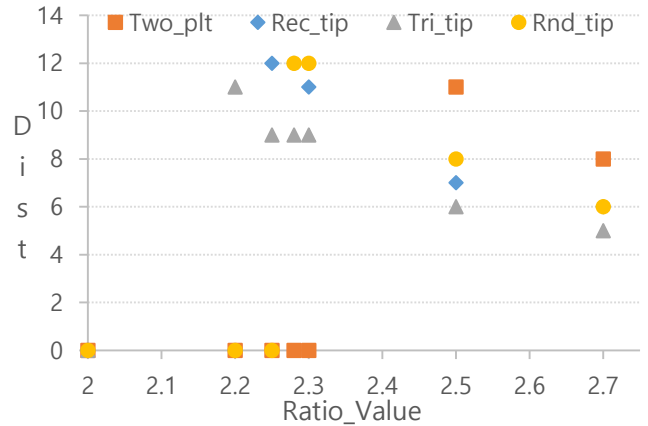


Figure 5. 탐침과 기판의 습윤성, 탐침의 모양의 변화할 때에 거리 변화에 따른 메니스커스 형성이 되지 않는 거리 지점 관측. Dist=0 은 메니스커스 형성이 이루어 졌다는 것이고, 특정한 값을 가진 것은 그 거리 이상부터는 메니스커스 형성이 이루어 지지 않는다는 의미이다. 격자 사이즈: 70×56, 탐침 사이즈: 56×48 lu², ILS: 100 lu², ts: 2500

현재 예상되어 있는 메니스커스 형태는 탐침과 기판 모두 친수성이며 서로 유사한 친수성을 가질 때에 그 모양이 나온다고 생각할 수 있다.

Figure 4의 결과는 앞의 실험과는 다르게 Ratio_surface값을 고정하고 Ratio_tip값을 조절하여 실험을 진행하였다. 탐침이 소수성일 때에는, 물을 밀어내면서 물방울을 찌그러트리는 모습을 보여주지만, 탐침이 친수성 일수록 물을 끌면서 메니스커스를 형성하는 것을 볼 수 있다. 위 두 번의 조건 변화 실험을 통해서 탐침과 기판의 Ratio가 약 2 이상일 때에 예상하고 있는 메니스커스 형태가 나타남을 알 수 있다.

이러한 시험 결과들을 바탕으로 기판과 탐침의 습윤성을 동일하게 둔 다음, Ratio 값을 2.0부터 2.7까지 변화를 시키면서 탐침의 모양 및 기판과 탐침의 거리를 변화시킬 때, 어느 거리 이상부터 메니스커스 형성이 이루어지지 않는지를 관찰하였다(Figure 5). 이 계산에서는 에디슨 프로그램용으로 최적화를 시켜 격자 사이즈: 70×56 lu², ILS: 10×10 lu², 탐침의 크기: 56×48 lu²로 설정하고 2500ts동안 계산을 하였다. 반복적인 계산을 실행하면서 안정화 시간까지의 최소 시간을 관찰한 결과, 2500ts 동안의 계산이 총 계산시간을 줄이면서 우리가 관찰하고자 하는 메니스커스 모양이 안정화 되었기 때문이다. 계산을 수행한 결과 같은 거리에 같은 Ratio 값이라도 탐침의 모양에 따라 메니스커스 형성 정도가 다른 것을 관찰할 수 있었다(Figure 6). 전체적인 경향성을 보았을 때에 Two-plate 형태에서 메니스커스 형태가 거리가 멀어

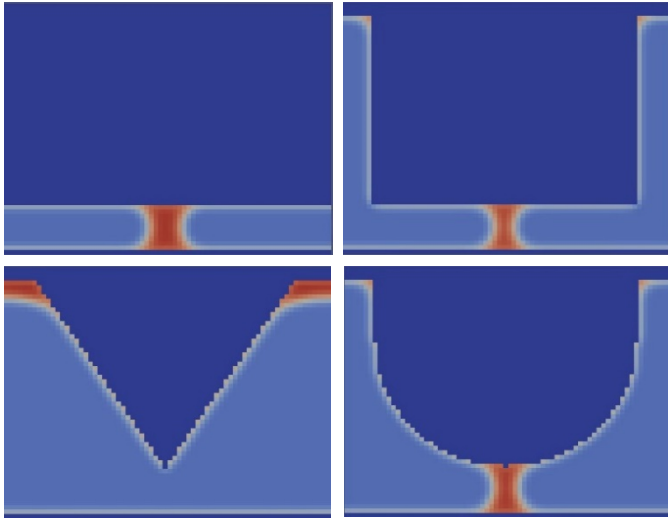


Figure 6. 탐침의 모양에 따른 메니스커스 형성 정도 관측 결과. 격자 사이즈: 70×56, 탐침 사이즈: 56×48 lu², ILS: 100 lu², 2500 ts, dist: 10 lu. 왼쪽 위부터 Two_plate, Rectangle_tip, Triangle_tip, Round_Tip

짐에도 불구하고 잘 형성되는 것을 알 수 있다. 가장 형성이 안되는 탐침의 형태는 Triangle_tip 이다. Ratio값이 2.2일때 삼각형 형태의 탐침이 제일 먼저 거리 11에서 메니스커스가 형성되지 않는 것이 관찰되었다. 그 원인으로는 표면과 액체가 서로 상호작용을 할 수 있는 표면적이 다른 형태의 탐침에 비해 작기 때문에 메니스커스를 형성할 수 있는 충분한 힘이 형성되지 않는 것으로 추정된다. 그에 반해 원형 탐침 같은 경우에는 같은 Ratio값을 가질 때에 다른 탐침들에 비해 더 큰 Dist값에서 형성이 되지 않는데 이는 삼각형 모양의 탐침에 비해 상호작용 할 수 있는 표면이 더 크기 때문인 것으로 추정된다.

더욱이 이 결과 들에서 특이점이 관찰되었는데, Two_Plate를 제외한 3가지 형태의 탐침에서 메니스커스가 형성되지 않았을 때에 탐침의 천정과 탐침 간에 액체가 응축되는 현상을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 SPM에서 좁은 계는 탐침과 기판에 형성되어 이 부분에서 모세관 응축 현상이

표면 사이에 생성되는 물 메니스커스 특성 전산 모사 생기는 걸로 알려져 있다. 하지만 이 실험에서는 탐침과 기판 사이에 좁은 계가 형성되지 않아 모세관 응축 현상이 만들어 지지 않았을 때, 탐침의 윗부분에서 좁은 계가 형성되는 것처럼 보인다. 실제 시스템에서 관측이 되었다는 비교 논문은 없었다.

결론

LBM을 이용하여 액체의 접촉각 및 AFM에서의 모세관 응축 현상으로 발생하는 물 메니스커스의 형태를 관측하는데 성과가 있었다. 이번 실험에서는 초기에 액체가 어느 정도 있는 조건을 가지고 실험을 하여서 좋은 모양이 나왔지만, 실제 현상은 기판 위에 물이 없음에도 좁은 계의 상전이 효과로 인하여 모세관 응축 현상이 발생한다. 초기 물의 크기를 상대 습도로 모형화를 한다면, 이번 실험의 과정에 ILS의 변화를 주어 똑같이 실험을 하였을 때에, 상대습도에 따른 메니스커스 형성 변화를 관찰할 수 있을 것이다. 또한 좁은 계가 탐침과 기판 사이에만 형성되는 것이 아니라, 탐침 천정에도 생기는 현상에 대하여 추가 연구가 필요하다.

감사의 말. 이 연구는 EDISON과제를 통해 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Jang, Schatz, and Ratner, J. Chem. Phys., **2002**, 116(9)
2. Jang, Schatz, and Ratner, PhysRevLett., **2003**, 90(15)
3. Yan LI et al, J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123(9)
4. Michael C. Sukop, "Lattice Boltzmann Modeling-An Introduction for Geoscientists and Engineers", Springer, **2005**
5. Brandon L. Weeks et al, J. Phys. Chem. B, **2006**, 110(21)
6. Brandon L. Weeks et al, Langmuir, **2005**, 21(18)
7. ZHANG. R et al, J. HydroPhys, **2012**, 24(4)
8. Chad A. Mirkin et al, J. Phys. Chem. B, **2004**, 108(23)
9. 김정운, 부산대학교 공학석사 학위논문, **2008**, "Molecular Dynamics Simulation of the water Meniscus Formation between an AFM Tip and a Solid Surface"
10. M. Calleja et al, J. Appl. Phys., **2002**, 92(9)